

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

1. E 5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-003191

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl. C25D 3/38
C25D 5/48
C25D 7/00
C25D 7/12
H01L 21/288

(21)Application number : 2000-144780

(71)Applicant : SHIPLEY CO LLC

(22)Date of filing : 17.05.2000

(72)Inventor : BARSTAD LEON R
RYCHWALSKI JAMES E
LEFEBVRE MARK
MENARD STEPHANE
MARTIN JAMES L
SCHETTY ROBERT A III
TOBEN MICHAEL

(30)Priority

Priority number : 99 313045

Priority date : 17.05.1999

Priority country : US

(54) ELECTROLYTIC COPPER PLATING SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively plate openings of a high aspect ratio by incorporating at least one soluble copper salt, electrolyte and at least one or more brightening agent compounds of specific concentration into the subject solution.

SOLUTION: This electroplating composition contains the brightening agent at a concentration of at least about 1.5 mg/l, more preferably about 2 to 25 mg/l. The brightening agent is a compound having at least one or more sulfur atoms and preferably having a sulfide and/or sulfonic acid group and the compound containing a group of R'-S-R-SO₃X is more preferable. In the formula, R: an alkyl (inclusive of cycloalkyls), a heteroalkyl, an aryl group of a heteroalicyclic compound all of which may be arbitrarily substituted, X: paired ion, such as Na or K, R': hydrogen or -S-R-SO₃X or a substituent of a larger compound. As a concrete brightening agent n,n-dimethyl-dithiocarbamic acid-(3-sulfopropyl)ester, or the like, is cited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許 (P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-3191
(P2001-3191A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(5) In(Cl) ⁺	類別記号	F I	フ-イ' (参考)
C 2 5 D	3/38	C 2 5 D	3/38
5/48	5/48	5/48	5/48
7/00	7/00	7/00	7/00
7/12	7/12	7/12	7/12
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	
		審査請求 未請求	請求項の範囲 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号	特開2000-144780(P2000-144780)	(71) 出願人	896166688 シツプレーカンパニー エル エル シー Shipley Company, L. L. C. アメリカ合衆国01782マサチューセッツ州 ワイルボロ フォレスト・ストリート455 レオン・アール・ハースタッド アメリカ合衆国マサチューセッツ州02767, レイナム, リーガン・サークル・8 (74) 代理人 100073139 伊理士 千田 隆 (外2名)
(22) 出願日	平成12年5月17日 (2000.5.17)		
(31) 優先権主張番号	0 9 / 3 1 3 0 4 5		
(32) 優先日	平成11年5月17日 (1999.5.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 発明の名称 電解銅メッキ溶液

最前頁に続く

(57) 【要約】
【課題】 電解銅メッキ溶液を提供する。
【解決手段】 少なくとも1つの可溶性銅塩、電解質、および電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約1.5 m g の濃度で存在する、1以上の光沢剤化合物を含む銅電気メッキ組成物が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの可溶性銅塩、電解質、および電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約1.5 m g の濃度で存在する、1以上の光沢剤化合物を含む銅電気メッキ組成物。

【請求項2】 光沢剤の濃度が、電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約2 m g である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 光沢剤の濃度が、電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約4 m g である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 光沢剤の濃度が、電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約10 m g である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 光沢剤の濃度が、電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約25 m g である請求項1記載の組成物。

【請求項6】 1以上の光沢剤化合物が1以上の阻液因子を有する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 1以上の光沢剤化合物が1以上のスルフィドまたはスルホキシド基を含む請求項1記載の組成物。

【請求項8】 1以上の光沢剤化合物が式：
 $R'-S-RSO_3$
(式中、Rは任意に置換されたアルキル、任意に置換されたヘテロアルキル、任意に置換されたアリール、任意に置換されたヘテロ芳族、または任意に置換されたヘテロ脂環式化合物であり；R' は水素または化学結合である。) の基を含む請求項1記載の組成物。

【請求項9】 組成物がさらにサプレッサ剤を含む請求項1記載の組成物。

【請求項10】 サプレッサ剤がポリエーテルである請求項1記載の組成物。

【請求項11】 組成物がさらに平滑化剤を含む請求項1記載の組成物。

【請求項12】 電気メッキ組成物が酸性である請求項1記載の組成物。

【請求項13】 1以上の開口を有するエレクトロニックデバイス基体をメッキする方法であって、該方法が、少なくとも1つの可溶性銅塩、電解質、および電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約1.5 m g の濃度で存在する、1以上の光沢剤化合物を含む電気メッキ組成物から銅を基体上に電解的に堆積させることを含むメッキ方法。

【請求項14】 光沢剤の濃度が、電気メッキ溶液1リットルあたり少なくとも約2 m g である請求項13記載の方法。

【請求項15】 光沢剤の濃度が、電気メッキ溶液1リットルあたり少なくとも約10 m g である請求項13記載の方法。

【請求項16】 基体が、1以上のマイクロバンプを有

するプリント回路基板または半導体である請求項13記載の方法。

【請求項17】 1以上のマイクロバンプが少なくとも約4:1のアスペクト比、および少なくとも約200 n m の直径を有している請求項16記載の方法。

【請求項18】 銅が堆積されて1以上のマイクロバンプを有し、バンプまたはインフラージュを有しない銅メッキを提供する請求項17記載の方法。

【請求項19】 組成物がさらにサプレッサ剤を含む請求項17記載の方法。

【請求項20】 基体がマイクロチップモジュール基板である請求項13記載の方法。

【請求項21】 それぞれが開口を有する1以上の開口を有するエレクトロニックデバイス基体を含む製造物品であって、前記開口の底上に、少なくとも1つの可溶性銅塩、電解質、および電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約1.5 m g の濃度で存在する1以上の光沢剤化合物を含む電気メッキ組成物から得られる電解銅堆積物を有する製造物品。

【請求項22】 基体がプリント基板、マイクロチップモジュール基板、または半導体チップ基板である請求項21記載の物品。

【請求項23】 基体が、少なくとも約4:1のアスペクト比、少なくとも約200 n m の直径を有し、1以上のマイクロバンプの底がバンプの底のない銅堆積物を有している、1以上のマイクロバンプを有する請求項21記載の物品。

【請求項24】 半導体ウエハーを回転しているポリッシングパッドと接触させて半導体ウエハーから過剰な物質を除去することを含む化学機械プラナリゼーションプロセスを使用することによる半導体ウエハーから過剰な物質を除去する方法であって、前記半導体ウエハーが、少なくとも1つの可溶性銅塩、電解質、さらに電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約1.5 m g の濃度で存在する1以上の光沢剤化合物を含む銅電気メッキ組成物によるであらうメッキされたものである、半導体ウエハーから過剰な物質を除去する方法。

【請求項25】 ポリッシングパッドが濡付きである請求項24記載の方法。

【請求項26】 半導体ウエハーがポリシリコンシリレーンにも塗られる請求項24記載の方法。

【請求項27】 半導体ウエハーを回転しているポリッシングパッドと接触させて反応体ウエハーから過剰な物質を除去することを含む化学機械プラナリゼーションプロセスを用いて半導体ウエハーから過剰な物質を除去する方法であって、前記半導体ウエハーがあらかじめ請求項1記載の組成物によって電気メッキされたものである、半導体ウエハーから過剰な物質を除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は銅電気メッキ溶液、前記溶液を使

用する方法、ならびにそのような方法および溶液を使用することにより形成された生成物に関する。より詳細には、本発明は、高濃度の光沢剤 (Brightener) を有する電解銅メッキ溶液、および高アスベクト比の開口 (Aperture)、例えば、少なくとも4:1のアスベクト比および200nm以下の直径を有するマイクロボア (microvia) の効果的なメッキのための該溶液の使用を要する。

[0002] 銅板厚を有する電気メッキ製品は、銅して、産業界において公知である。電気メッキ法は、メッキ溶液中で2つの電極の間に電流を通過させることを含み、そこでは、一方の電極がメッキされる製品である。一般的なメッキ溶液は、(1) 溶解された銅塩 (例えば、硫酸銅)、(2) 浴に導電性を与えるのに充分な量の酸性電解質 (例えば、硫酸) および (3) メッキの効率および質を向上させるための添加剤 (例えば、界面活性剤、光沢剤、平滑化剤およびスプレッパント (suspessant)) を含む酸性銅メッキ溶液である。銅メッキ浴の論述についての米国特許第5068013号、第5174886号、第561154号、第3876513号および第5068013号を参照。

[0003] 今までに、メッキされるべき製品が、メッキの困難性および基盤の平坦度という点で発現するのと共に、電気メッキ技術においては多くの改良がなされている。しかし、電気メッキ技術の改良があつてさえ、メッキの欠陥をもたらすことがる状況が存在している。銅メッキ技術はコンベア回路板の製造において特に重要である。より具体的には、回路板製造の間での銅電気接続 (copper electrical connection) が種々の版面の間で、板のスクレーパーをメッキすることによって提供され、それは典型的には、無電解銅メッキ技術を用いて薄い導電性の銅の塊体が最初にブライドされ、続いて酸性銅溶液から銅を電気メッキする。

[0004] 銅メッキは回路板製造において、最終的な回路が決定される外観をメッキするために用いられる。そのような用途においては、パネルメッキが典型的に用いられ、そこでは、回路板の表面の全部が銅メッキされ、続いて、フォトレジストを用いて光で回路が決定され、次いでサブトラクタイズ (subtractive) 工程においてエッチングされる。別法では、銅回路が、レジストのレリーフエッジによって決定されたライソンの間をメッキすることによって製造されるような、ブライダイズ (additive process) 工程が用いられることができる。

[0005] より最近においては、銅メッキは半導体チップの製造においても用いられ、チップインダクションジョイント (chip inductor connection) を提供する。伝統的に、半導体はアルミエウム塊体を通じてインダクションコネクタされる。しかし、産業は引き続

き、超大スケールの集積とより速い回路を含む、向上させられた性能を要求する。よって、チップインダクションコネクタは200nm以下の寸法であることが要求される。そのようなインダクションにおいては、アルミニウムの抵抗は非常に大きいので (室温での阻値、 $2.65 \times 10^{-8} \text{ ohm/meter}$)、必要な速度で電気シグナルを通することができない、理論抵抗値1.678 $\times 10^{-8} \text{ ohm/meter}$ を有する銅は、次世代半導体マイクロチップでの要求により適した物質であると考えられる。

[0006] 半導体チップインダクションコネクタ、特にアルミニウムのインダクションコネクタ、を決定するための典型的なプロセスは、金属層のリソグラフィエッチング (reactive ion etching) を含み、例えば、そのプロセスは金属の堆積、フォトリソグラフィパターンニング、リソグラフィエッチングによるライソ面定、および銅塊体の堆積を含む。しかし、銅ベースのシステムにおいては、望まれるような銅の除去を可能にするのに充分な蒸気圧を有する銅化合物が少ないため、リソグラフィエッチングは実質的ではない。

[0007] よって、Damasceneプロセスのような別の技術が開発された。そのプロセスは、典型的にはナノ素物質または有機物電体の化学蒸着による誘電体の堆積で始まり、続いてエッチングする、またはナノ素物質または有機物電体をエッチングする。フォトリソグラフィエッチングプロセスによるパターン付け、およびリソグラフィエッチングプロセスが誘電体でのバンプ (via) およびトレント (trench) (インダクションコネクタ) を決定する。次いで、バンプ層が銅で堆積または他の方法によって形成され、誘電体から銅のライソを溶解させる。次いで、銅が堆積され、過剰な物質は化学的または機械的ポリッシングプロセス (polishing process) によって除去される。

[0008] 従来の銅メッキシステムは、アスベクト比4:1の300nm以上の大きさのバンプおよびトレントをメッキするのに好適であることができるが、従来の方法で、より小さいまたはより高アスベクト比を有するブレイド構造物のメッキを執る場合には、シーム (seam)、ボイド (void) およびインクルージョン (inclusion) のような欠陥が生じ得る。

そのような欠陥はコンフォーマル (conformal) 銅メッキの結果として生じる。すなわち全ての目録とされる表面が同じ速度でメッキされるので、バンプまたはトレントの側壁がメッキされ一様にシームまたは分断された境界を形成し、そこでは銅バンプが分離され、ブレイクンセツ。逆接的な銅板を形成しないであろう。欠陥はバンプホルムの上部の縁でも起こり、そこでは、電荷密度が集中することができ、結果として果実銅の発生をもたらす。バンプが充分に金属で満た

される前にバンプを開じる。そのような不十分な金属の充填は結果としてインクルージョンおよびボイドを生じさせ、メッキされた金属のコヒーレントシグナルを運ぶという能力を損なう。

[0009] 半導体ウェハは概して、過剰な銅でメッキされる。しかし、上述のように、従来の銅メッキから問題が生じうる。銅のメッキによって生じる典型的な欠陥としては、例えば、上述のようなボイド、インクルージョンおよびシームが挙げられる。集積回路の製造プロセスの間、半導体ウェハはしばしば損かれ、ウェハ表面上の過剰な留まれない物質が除去される。毎層は、概して、化学機械プラナリゼーション (CMP) の形で行われ、そこでは化学的に活性なスラリーがポリッシングパッド (polishing pad) と組み合わせ使用される。典型的な配置においては、ポリッシングパッドは回転可能な定盤の上にマウントされ、スラリーはポリッシングパッドの表面上に供給され、ウェハはキヤリヤ上にマウントされ、キヤリヤはその表面にスラリーを有する、動いているポリッシングパッドに向かってウェハを推進させる。留まれない物質または過剰の銅がウェハから除去される。

[0010] よって、新たな電気メッキ組成物を提供することが望ましい。特に、上述の高いアスベクト比のマイクロバンプおよび/またはトレントをはじめとする、高いアスベクト比の開口を効果的に (ボイド、インクルージョンおよびシームが存在しない様に) メッキすることができ、新たな銅電気メッキ組成物を提供することが望ましい。

[0011] 発明者らは、ブリント回路板および他のエレクトロニクスアプリケーションを含む広範囲の製品を効果的にメッキする銅電気メッキ組成物を見出した。本発明の組成物および方法は、現在および将来の半導体製造条件で必要とされる、本質的にまたは完全にボイド、インクルージョンまたは他のメッキの不完全がない、銅塊堆積を信頼できる様にメッキすることによって、マイクロバンプおよびトレント (少なくとも4:1のアスベクト比および200nm以下の直径を有するマイクロバンプを含む) を埋めるのに特に役立つ。

[0012] 本発明の電気メッキ浴は、重要な部分として、高濃度の光沢剤を有することによって特徴づけられ、理論的に約束されるものではないが、キヤリヤ分子がメッキ堆積物に取り込まれるので、より高い濃度の光沢剤は四回およびマイクロバンプにおけるメッキ速度を上させると考えられる。これは従来の考えとは逆であり、完全に予期されない結果である。

[0013] 本発明の好ましい電気メッキ組成物はメッキ溶液1リットルあたり少なくとも約1.5mg (1.5mg/L) の光沢剤濃度を有し、より好ましくは少なくとも約1.75mg/Lの光沢剤濃度を有し、さらにより好ましくは、メッキ溶液1リットルあたり少なくとも

約2.0、2.5、3.5または4mgの光沢剤を有する。より高い濃度の光沢剤、例えば、少なくとも約5mg/Lまたは少なくとも約6、7.8、9.1、10、12、14、16、18、20または25mg/Lの光沢剤濃度を有する銅メッキ浴、またはメッキ溶液1リットルあたり少なくとも約30、35、40、45、50、55または60mgの光沢剤でさえ、良好な結果が達成される。

[0014] 好ましくは、光沢剤濃度はメッキサイクルの全体を通じてまたは少なくとも本質的な部分でそのような高い濃度に維持される。光沢剤成分がブレイクアウト (plate out) するので、そのような光沢剤濃度の維持のためにメッキサイクルの間での光沢剤の規則的な補充を必要とする。メッキサイクルの間での光沢剤の濃度および相対速度は、Shipley Companyによる米国特許第5252196号および第5223118号に開示されるようなCPS法のような公知の方法によって、またはサイクリングボルタメトリックストリッピング (cyclic voltammetric stripping) 法によって、容易に決定されることができる。

[0015] そのような高濃度の光沢剤に加え、好ましくはメッキは界面活性剤型スプレッパント (surfactant) を含む、驚くべきことに、高濃度の光沢剤と組み合わせたようなスプレッパントの使用は、結果として、インクルージョンまたはボイドのような欠陥がない、マイクロバンプまたは他の開口の効率的なボトムアップ (bottom-up) レッサー側は、マイクロバンプのボトムにおいてメッキ速度を大きくすることを可能にし、銅が開口の全体のスペースを、実質的に (ボトムアップ) な領域でメッキすることを可能にし、結果として、インクルージョンまたはボイドを生じさせる開口の上部の不完全なインクルージョンを生じさせない。

[0016] 本発明の他の目的は、半導体のマイクロバンプにおける銅メッキを改良し、マイクロバンプにおけるボイド、インクルージョンおよびシームを回避することである。本発明のさらに他の目的は、半導体ウェハを回返するポリッシングパッドと接触させ、それによって半導体ウェハから過剰な物質を取り除くことを含む、化学機械プラナリゼーション (planarization) プロセスを用いて半導体ウェハから過剰な金属を除去する方法であり、前記半導体ウェハは、少なくとも1つの可溶性銅塩、電解質、および電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約1.5mgの、1以上の光沢剤化合物を含む銅電気メッキ組成物によってあらかじめ電気メッキされている方法を提供することである。

[0017] 本発明はブリント回路板、マルチチップモ

なアミン；アミド；ポリエチレングリコール、ポリアルキレングリコールおよびポリオキシアルキレングリコールのようなポリグリコール型溶剤；高分子量ポリエーテル；ポリエチレンオキシド（分子量300、000～4,000,000）；ポリオキシアルキレンのグロブクロポリマー；アルキルポリエーテルスルホネート；アルコキシアルシメシンのような錯化界面活性剤；およびエントロール（entriol）、クエン酸、エデディン酸（edetic acid）、酒石酸、酒石酸ナトリウムカリウム、アセトニトリル、クアレイオンおよびトリジンをはじめとする、銅（I）または銅（II）イオンのための錯化剤を含む。

【0032】特に、本発明のメッキ組成物に好適な界面活性剤は、ポリエチレングリコールポリマーをはじめとする、商業的に入手可能なポリエチレングリコールポリマーである。そのようなポリマーは、例えば、BASFから入手可能であり（BASFによって、商品名TetroniteおよびPluronicとして販売されている。）また、Chemexから入手できる。Chemexから入手できる、Mw約1800のテトラアルコールエチレンオキシドプロピレノキシドポリマーが特に好ましい。界面活性剤は典型的には、溶の重量に基づいて約1～10000ppmの範囲の濃度で、より好ましくは約5～10000ppmで、銅電解メッキ溶液に添加される。

【0033】本発明のメッキ液においては、1以上の平滑化剤の使用が好ましい。好適な平滑化剤の例としては、米国特許第3770598号、第4374709号、第4376685号、第4555315号および第4673459号に開示される、明らかにされている。低して、有用な平滑化剤としては、R-N-R'（式中、各RおよびR'は独立して置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基である。）を有する化合物のような置換アリール基を有する平滑化剤を含む。典型的なアリール基は1～6値の炭素原子、より典型的には1～4値の炭素原子を有する。好適なアリール基は置換または非置換フェニルまたはナフチルを有する。置換アリールおよびアリール基の置換基とは、例えば、アルキル、ハロおよびアルコキシであることができる。

【0034】より具体的には、好適な平滑化剤としては、例えば、1-（2-エトキシエチル）-2-イミダゾリジンチオン；4-メルカプトピリジン；2-メルカプトチオソリジン；エチレンチオウレタ；チオウレタ；アルキルポリアルキレンイミン；米国特許第3956084号に開示されたフェニルニウム化合物；N-ヘテロ芳香族含有ポリマー；アクリルポリマー；糖アミン；ポリビニルカルバマート；ピロリドン；およびイミダゾールを含む。特に好ましい平滑化剤はP-（2-エトキシエチル）-2-イミダゾリジンチオンである。

る。平滑化剤の典型的な濃度は、メッキ溶液1リットルあたり約0.05～0.5mgの範囲である。

【0035】銅電解メッキ組成物は、高濃度の光沢剤が使用され、好ましくはメッキイオンを通じて高濃度に維持されることを除いて、従来の銅電解メッキ浴と同様の方法で好適に使用される。

【0036】例えば、プリント回路基板に関しては、銅クランプドプロセス基板、例えば、銅クランプドガラスエポキシ強化エポキシ基板、が典型的に使用される。回路の形成前に、エポキシバインのような開口が、バインによって板に形成され、メタライゼーションされる。エポキシバインおよび他の開口はフォトリソグラフィによって形成されることもできる。エポキシバインがバイン基板におけるそのような開口の形成方法は、公知であり、例えば、米国特許第4902610号；C. Coombs, Printed Circuits Handbook, (第4版, McGraw Hill)；およびT. Kikio, Printed Circuit Board Basics (PMS Indus) に開示されている。

【0037】エポキシバインまたは他の開口の形成後、次いで、無電解メッキ法が使用され、基板表面上に第1の金属被覆を形成し、次いで電解メッキ法が使用され、被覆の厚さを増大させる。別法では、米国特許第5425873号；第5207888号；および第4919768号に開示されるように、好適に製造されたエポキシバイン上に電解銅が直接メッキされる。プロセスにおける次のステップは、このように製造された導電性のエポキシバイン上に、本発明の電解メッキ溶液を用いて銅を電解メッキすることを含む。

【0038】本発明のメッキ液は好ましくは、室温または室温より高い温度、例えば、65℃まで、および65℃よりいくらか上で使用される。メッキ組成物は好ましくは、エアスペース（air space）、ワークピース（work piece）板、インピンジメント（impingement）または他の好適な方法によって、使用の間隔される。メッキは好ましくは、基体の特性に応じて、1～40ASFの電流の範囲で行われる。メッキ時間は、ワークピースの図像性に応じて約5分から1時間以上の範囲であることができる。好ましい方法の例に従って行われた実施例を参照。

【0039】上述のように、本発明の組成物で広範囲の基板がメッキすることができる。本発明の組成物は、小さい直徑、高アスペクト比のマイクロバインおよび他の開口を有する回路基板のような、困難なワークピースをメッキするのに特に有用である。本発明のメッキ組成物は、形成された半導体デバイスなどのような集積回路デバイスにメッキするのに特に有用である。本発明の組成物は、4：1以上のアスペクト比を有するマイクロバインおよびピレシンのような、高アスペクト比のマイクロバインおよびピレシンのような、メッキするのに特に好適である。

マイクロバインおよびピレシンのメッキするのに特に好適である。図3のA～Cは、本発明に従ってメッキされることのできる、異なる壁の角度を有するピレシンの断面図を示す。図3のD～Fは本発明に従ってメッキされることのできる、異なる壁の角度を有するマイクロバインの断面図を示す。本発明に従ってメッキされる基板の例としては実施例が参照されることのできる。

【0040】上述のように、少なくとも4：1のアスペクト比、約200nm以下の直徑を有するものは、本発明のメッキ溶液を用いて、欠陥なしに（例えば、イオンビーム照射によるボイドやインクルージョンなしに）効果的にメッキされる。直徑150nm以下、または約100nm以下でさえ、そしてアスペクト比5：1、6：1、7：1、10：1またはそれ以上のマイクロバインが、本発明のメッキ溶液を用いて効果的に（例えば、イオンビーム照射によるボイドやインクルージョンなしに）メッキされることのできる。

【0041】半導体ウエハーがメッキされた後、ウエハーは好ましくは化学機械グラナゼーション（CMP）にかけられる。CMPは次の方法に従って行われることのできる。図1は本発明に従った装置10を示す。装置10はポリリソングラフ12を有する。ポリリソングラフ12は図2に示されるような、溝のある（grooved）のあるポリリソングラフ12Aは米国特許第5177908号；第5020283号；第5297364号；第516843号；第5329734号；第54435772号；第5394655号；第5650039号；第5489233号；第5578362号；第5900164号；第5609719号；第5628862号；第5769699号；第5690540号；第5778481号；第5645469号；第5725420号；第5842910号；第5873772号；第5921856号；第588121号；第5984769号；および欧州特許第606267号に開示される。ポリリソングラフ12は、ポリリソングラフ12を回転させることのできる公知の定盤（platen）14上に配置されることができる。ポリリソングラフ12は定盤14上に、保持手段13、例えば、これに限定されるものではないが、両面に接着性を有する両面テープのような接着剤、によって保持されることができる。

【0042】半導体ウエハー16は1以上のマイクロバインを有し、銅は、少なくとも1つの可溶性銅塩、電解質、および電解メッキ組成物リソトルあたり少なくとも約1.5mgの濃度で存在する。1以上の光沢剤化合物を含む電解メッキ組成物から電解的に半導体ウエハー上に堆積される。ウエハー16はウエハーキャリア18にマウントされ、該ウエハーキャリア18はウエハー16を

動いているポリリソングラフ12の表面に向かって動かす。ポリリソングラフ12はスラリ-20がポリリソングラフ12の上に供給される。ウエハーキャリア18はポリリソングラフ12上の異なる位置にあることができる。ウエハー16は、これに限定されないが、ウエハーキャリア、真空、または限定されないが、次のような液相の場面に保持されることができる。保持手段22が真空による場合は、次いで、好ましくは、ウエハーキャリア18に接続された中空シャフト24が存在する。さらに、中空シャフト24は、限定されないが、例えば、空気または不活性ガスのようなガスの圧力を調節するために使用されることができる。または最初に、ウエハー16を保持するための真空を用いることができる。ガスまたは真空は、所望の外形のために、ウエハー16をポリリソングラフ12に向かって推進させることができる。真空は最初に、ウエハー16をウエハーキャリア18の中に保持することができる。ウエハー16がポリリソングラフ12の上部に配置された後、真空が解除されることのできる。ガス圧がかけられウエハー16がポリリソングラフ12に向かって押すことのできる。次いで、過剰な、または不要な銅が除かれる。

【0043】定盤14およびウエハーキャリア18は独立して回転させることができる。よって、ウエハー16をポリリソングラフ12と同じ方向に、同じまたは異なるスピードで回転させるか、またはウエハー16をポリリソングラフ12と反対に回転させることができる。本明細書中で言及された全体的なお考文獻は本明細書において参照される。次の実施例は本発明を限定するものではなく、発明を例示するものである。

【0044】実施例1
本発明の好ましい銅電解メッキ液は次の成分を水に混合することによって調製された。組成物において、光沢剤はビス-スリウム-スルホプロピル-ジスルフィド、サリツナー-銅はUnion Carbide製の商品名PEC8000として販売されているポリエチレングリコールポリマーであった。

【0045】

成分	濃度
CuSO ₄ 5H ₂ O	60g/L
H ₂ SO ₄	225g/L
Cl ₂	50ppm
サリツナー-銅	1g/L

【0046】ポリリソングラフ12の表面は、銅電解メッキ液を用いて次のようにメッキされた。ウエハーキャリア18（mu tiplo cathode rail）および電流源が接続された空気駆動メッキタンクに上述の銅メッキ

キ溶媒が充填された。メッキの間、次の堆積条件が用いられた：電流密度14.5 mA/cm²；波数は直流であった；メッキ浴の温度は25℃であった。メッキ操作の終了後、板基板のマイクロバンプが評価された。銅は完全にマイクロバンプを充填し、ボイドのない、滑らかで均一の銅メッキを提供することが認められた。

[0047] 実施例2

本発明のさらに好ましい電気メッキ浴が、次の成分を水に混合することにより調製された。組成物においては、光沢剤はビスナトリウムホルモノプロピルエーテル、フアイドであり、サプレッサーはBAS F製の商品名L62Dとして販売されているプロピレングリコールポリアーであった。

[0048]

成分	濃度
CuSO ₄ , 5H ₂ O	70 g/L
H ₂ SO ₄	175 g/L
Cl	50 ppm
サプレッサー	0.875 g/L
光沢剤	2.4 mg/L

[0049] ライン半導体マイクロチップがウエハーのバックエンド (back end) の7:1のマスベクト比の200 nmのマイクロバンプが上述のメッキ組成物を用いてメッキされた。ウエハーは電気的にカソードに結合され、200 RPMより上の回転速度で回転させつつ、メッキ浴液がウエハーの表面上にポンプ移送された。電流14.5 mA/cm²が直流で適用され、25℃でメッキした。メッキ操作の終了後、マイクロバンプは、焦点イオンビーム試験によって測定したところ、欠陥なしに充填されていた。

[0050] 実施例3 (比較例)

銅電気メッキ浴が、次の成分を水に混合することにより調製された。組成物においては、光沢剤はビスナトリウムホルモノプロピルエーテルであり、サプレッサーはBAS F製の商品名L62Dとして販売されているプロピレングリコールポリアーであった。

[0051]

成分	濃度
CuSO ₄ , 5H ₂ O	60 g/L
H ₂ SO ₄	225 g/L
Cl	50 ppm
サプレッサー	1 g/L
光沢剤	0.35 mg/L

[0052] 半導体マイクロチップの4:1のマスベクト比の200 nmのマイクロバンプが上述のメッキ組成物を用いて、実施例2において記載される条件下でメッキされた。メッキ操作の終了後、マイクロバンプを走査電子顕微鏡 (SEM) および焦点イオンビーム試験によって評価した。これらの試験は、マイクロバンプ中の銅堆積物がボイド、シームおよびインクルージョンの欠陥

を有していたことを示した。

[0053] 実施例4

0.18 トレンチをターゲットとする、Somatic h Qリーフ (cleave) ディテクタ (retrieval) リンググライターのターゲット付されたウエハーがエッチングされて、SiO₂の5500 Åの銅の層の上にナイトライドの1500 Åの銅の層の上にPTEOSの7500 Åの銅の層とし、次いで1000 Åの銅の層のスパッタリングを、メッキ被リットルあたり約1.5 mgの光沢剤濃度を有する本発明の好ましい電気メッキ組成物から1000 Åの銅の層の銅でメッキし、その上に250 Åの銅の層の銅の層を充填したものが図1に示されるような回転ドラフトホーム上で置かれた。研磨粒子を含むRODELスラリーと共に、溝を有するRODEL IC1000クレタンをポリッシングパッドが使用され、過剰にメッキされた銅をCMP法で除去した。定盤の回転速度は時計と反対回りの方向に430 RPMであった。キャリアの回転速度は時計と反対回りに129 rpmであった。適用された押さえる力または圧力は6 psiであった。ポリッシング時間は50秒であった。ウエハーはタンタルバリア層までクリタにされ、焦点イオンビーム走査電子顕微鏡によってボイドを評価した。ボイドは、幅200 nm、深さ1ミクロンから幅2ミクロン、深さ1ミクロンのSEMのトレンチ上での横断面だけでなく、トップダウンビューにおいても認められなかった。

[0054] 研磨剤を含まない化学薬品または研磨剤を含有するスラリーを用い、ベルト (belt) ポリッシングパッド、ウェーブ (web) ポリッシングパッドまたは固定 (fixed) 研磨パッドを使用することもできる。パッド中の溝またはざらざらした部分 (asperities) または輪郭 (contours) が、全ての場合において液体の移送に必要である。

[図面の簡単な説明]

[図1] 図1は本発明に従ったポリッシングにおけるウエハーキャリア中のウエハーを示す部分断面図である。

[図2] 図2は本発明に従った溝のあるポリッシングパッドの底面図である。

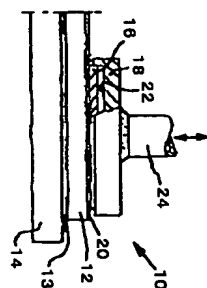
[図3] 図3は高マスベクト比のマイクロバンプおよびトレンチの断面図である。

[符号の説明]

- 10 装置
- 12 ポリッシングパッド
- 13 保持手段
- 14 定盤
- 16 半導体ウエハー
- 18 キャリア
- 20 スラリー
- 22 保持手段

24 中空キャリア

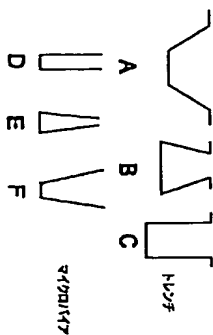
[図1]



[図2]



[図3]



フロントページの続き

(71) 出願人 595156668

455 Forest Street, Ma
rlborough, MA 01752 U.

(72) 発明者 S. A

アメリカ合衆国マサチューセッツ州02053.

(72) 発明者 メドウズ, ボイットニー・ロード・7

マサチューセッツ州

(72) 発明者 アメリカ合衆国ニューハンプシャー州

03051, ハドソン, ハーリンデール・ドライブ・12

(72) 発明者 ステファン・メナール

フランス, 69003・リヨン, リム・バンドム・163

(72) 発明者 ジェームズ・エル・マータイン

アメリカ合衆国ニューヨーク州11566, メ

リック, ユイルソン・アベニュー・1763

(72) 発明者 ロバート・エー・ヌンツァイ・ザンバー

アメリカ合衆国ニューヨーク州11768, フ

ォート・サロング, バドック・ドライブ70

(72) 発明者 マイク・トーマス

アメリカ合衆国ニューヨーク州11787, ス

ミスタカ, カインレーン・レーン・8